

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/056630 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/66, C08J 9/32

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013993

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
103 58 371.8 11. Dezember 2003 (11.12.2003) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUNTEMANN, Peter [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 9, 49448 Stemshorn (DE). SCHILLING, Udo [DE/DE]; Lohneuer 42, 49356 Diepholz (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: SYNTACTIC POLYURETHANE CONTAINING OIL, PREFERABLY CASTOR OIL

(54) Bezeichnung: SYNTAKTISCHES POLYURETHAN, ENTHALTEND ÖL, BEVORZUGT RICINUSÖL

WO 2005/056630 A1

(57) Abstract: The invention relates to syntactic polyurethanes, which are obtained by reacting a polyisocyanate component a) with a polyol component, wherein the polyol component b) comprises a polyether polyol mixture with a OH number from 10 to 280 (component b1) and an oil based on fatty acids having 6 to 25 carbon atoms or derivatives therefrom (component b2), in the presence of hollow microspheres c). The invention also relates to the utilization of syntactic polyurethanes for insulating off-shore pipes and the off-shore pipes thus insulated, in addition to other off-shore parts and pieces of equipment.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft syntaktische Polyurethane, erhältlich durch Umsetzung von einer Polyisocyanatkomponente a) mit einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) ein Polyetherpolyolgemisch mit einer mittleren OH-Zahl von 10 bis 280 (Bestandteil b1) und ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon (Bestandteil b2) umfasst, in Gegenwart von Mikrohohlkugeln c). Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der syntaktischen Polyurethane zur Dämmung von Off-Shore-Rohren sowie die gedämmten Off-Shore-Rohre als solches, sowie andere im Off-Shore-Bereich eingesetzte Teile und Geräte.

Syntaktisches Polyurethan, enthaltend Öl, bevorzugt Ricinusöl**Beschreibung**

- 5 Die Erfindung betrifft syntaktische Polyurethane, erhältlich durch Umsetzung von einer Polyisocyanatkomponente a) mit einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) ein Polyetherpolyolgemisch mit einer mittleren OH-Zahl von 10 bis 280 (Bestandteil b1) und ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon (Bestandteil b2) umfasst, in Gegenwart von Mikrohohlkugeln c). Ferner
10 betrifft die Erfindung die Verwendung der syntaktischen Polyurethane zur Dämmung von Off-Shore-Rohren sowie die gedämmten Off-Shore-Rohre als solches, als auch andere im Off-Shore-Bereich eingesetzten Teile und Geräte.

Der Begriff syntaktische Kunststoffe umfasst im allgemeinen Kunststoffe, die Hohlfüllstoffe enthalten. Syntaktische Kunststoffe finden üblicherweise Verwendung als thermische Isolierbeschichtungen, aufgrund ihrer vorteilhaften Druckfestigkeit und Temperaturbeständigkeit bevorzugt im Off-Shore Bereich. Ebenfalls sind Anwendungen als Brandschutzmaterial und als Schallisoliationsmaterial bekannt.

- 20 WO 87/1070 beschreibt ein Wärmeisolationsmaterial, bestehend aus elastomeren Kunststoff, wie beispielsweise Kautschuk oder Styrolbutadien, als Matrix und Mikrohohlgaskugeln, wobei die Mikrohohlgaskugeln in einer Menge von 40 – 80 Vol.-% eingearbeitet werden.
- 25 WO 99/3922, WO 02/72701 und EP-A-896 976 beschreiben syntaktische Polyurethane, die aus Polyurethan und Mikrohohlgaskugeln bestehen und bevorzugt als Isolierbeschichtung für Rohre im Off-Shore Bereich eingesetzt werden. Die Herstellung erfolgt durch Zugabe der Mikrohohlkugeln zu einer der Polyurethansystemkomponenten und anschließender Vermischung der Systemkomponenten. WO 99/3922 offenbart die
30 Verwendung von geringen Mengen Ricinusöl in der Isocyanatkomponente.

DD 299 120 ein Polyurethansystem, enthaltend eine spezielle Polyolkomponenten mit Polyetherpolyolen mit hohen OH-Zahlen und Ricinusöl, sowie Mikrogaskugeln zur Vermuffung von Kanalisationsteilen. Bei den verwendeten Glaskugeln handelt es sich nicht um Hohlkugeln. Das offenbare Polyurethansystem zeigt verbessertes Tieftemperaturverhalten.

Um gute Dämmeigenschaften eines Schaumsystems zu erhalten, ist es vorteilhaft, möglichst viele Mikrohohlkugeln in das System einzuarbeiten. Problematisch ist, dass
40 dieser hohe Füllstoffgehalt in der Regel durch den Einsatz von niedermolekularen und niederviskosen Polyolsystemen verwirklicht wird, die jedoch zu einem unbefriedigenden Hydrolyseverhalten und zu einer unbefriedigenden Kälteflexibilität führen.

Aufgabe der Erfindung war es, eine Rezeptur für die Herstellung von syntaktischen Polyurethanen bereit zu stellen, die einerseits eine hohe Beladung von Mikrohohlfüllstoffen ermöglicht und somit zu einer niedrigen Gesamtdichte führt, und andererseits
5 die zur Off-Shore-Dämmung benötigten Eigenschaften, wie gute Hydrolysebeständigkeit und gute Kälteflexibilität ermöglicht.

Die Erfindung konnte gelöst werden, indem ein syntaktisches Polyurethan durch Umsetzung von handelsüblichen Polyisocyanaten mit einer speziellen Polyolrezeptur hergestellt wurde.
10

Gegenstand der Erfindung ist daher ein syntaktisches Polyurethan, erhältlich durch Umsetzung von
a) einer Polyisocyanatkomponente mit
15 b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
b1) ein Polyetherpolyolgemisch mit einer mittleren OH-Zahl von 10 bis 280 und
b2) ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon
umfasst, in Gegenwart von
20 c) Mikrohohlkugeln.

Unter dem Begriff Mikrohohlkugeln c) sind im Rahmen dieser Erfindung organische und mineralische Hohlkugeln zu verstehen. Als organische Hohlkugeln können beispielsweise Kunststoffhohlkugeln, z.B. aus Polyethylen, Polypropylen, Polyurethan,
25 Polystyrol oder einen Gemisch daraus, eingesetzt werden. Die mineralische Hohlkugeln können beispielsweise Ton, Aluminiumsilikat, Glas oder Gemische daraus enthalten.

Die Hohlkugeln können im Inneren ein Vakuum oder Teilvervakuum aufweisen oder mit
30 Luft, Inertgasen, beispielsweise Stickstoff, Helium oder Argon, oder Reaktivgasen, beispielsweise Sauerstoff, gefüllt sein.

Üblicherweise weisen die organischen/polymeren oder mineralischen Hohlkugeln einen Durchmesser von 1 bis 1000 µm, bevorzugt von 5 bis 200 µm auf. Üblicherweise weisen die organischen oder mineralischen Hohlkugeln eine Schüttdichte von 0,1 bis
35 0,4 g/cm³ auf. Sie besitzen im allgemeinen eine Wärmeleitfähigkeit von 0,03 bis 0,12 W/mK.

Bevorzugt werden als Mikrohohlkugeln Mikroglasähnliche Hohlkugeln verwendet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die Mikroglasähnlichen Hohlkugeln eine hydrostatische Druckfestigkeit von mindestens 20 bar auf. Beispielsweise können als Mikroglasähnliche Hohlkugeln 3M – Scotchlite® Glass Bubbles verwendet werden.
40

Die Mikrohohlkugeln werden im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis weniger als 50 Gew.-%, mehr bevorzugt von 5 bis 35 Gew.-% und besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des resultierenden syntaktischen Polyurethans, zugegeben.

Für die Komponenten a) und b) gilt folgendes:

Die verwendeten Polyisocyanate a) umfassen die üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen und insbesondere aromatischen Di- und/oder Polyisocyanate. Bevorzugt verwendet werden Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und insbesondere Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI). Die Isocyanate können auch modifiziert sein, beispielsweise durch Einbau von Uretdion-, Carbamat-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat- und insbesondere Urethangruppen.

Die in der Polyolkomponente b) verwendeten Polyetherpolyole werden nach literaturbekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten als Katalysatoren oder mit Hilfe von Doppelmetallicyanidkatalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

Bevorzugt werden Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei insbesondere das Ethylenoxid in Mengen von 10 bis 50 % als Ethylenoxid-Endblock eingesetzt wird ("EO-cap"), so dass die entstehenden Polyole zu über 70 % primäre OH-Endgruppen aufweisen. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Alkylenoxid nur 1,2-Propylenoxid verwendet.

Als Startermolekül kommen bevorzugt Alkohole, Amine oder Alkanolamine in Betracht, wobei die Funktionalität der Startermoleküle im allgemeinen zwei bis sechs, bevorzugt 2 bis 3, insbesondere 3 beträgt.

Als difunktionelle Startermoleküle kann beispielsweise Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6 oder Gemische davon verwendet werden. Bevorzugt wird Diethylenglykol oder Dipropylenglykol verwendet. Als trifunktionelle Startermoleküle zu Herstellung des Bestandteils b2) werden bevorzugt Glycerin, Trimethylolpropan oder Gemische davon verwendet. Als 4-funktionelles Startermolekül ist Pentaerythrit möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein di- oder trifunktionelles Startermolekül zur Herstellung der Komponente b1) verwendet, besonders bevorzugt wird ein trifunktionelles Startermolekül eingesetzt. Insbesondere wird Glycerin als Startermolekül verwendet.

5

Im allgemeinen wird die Alkoxylierung des Bestandteils b1) derart ausgeführt, dass der Bestandteil b1) eine OH-Zahl (OH-Zahl = Funktionalität des Startermoleküls x 56100 / Molekulargewicht) von 10 bis 280, bevorzugt von 15 bis 150, besonders bevorzugt von 20 bis 90, insbesondere von 25 bis 60 aufweist.

10

Es ist besonders bevorzugt, dass die oben genannten OH-Zahlen unter Verwendung eines trifunktionellen Startermoleküls erreicht werden.

In der Polyolkomponenten wird als Bestandteil b2) ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 15 6 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon verwendet. Als b2) können die aus dem Stand der Technik bekannten Öle auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen verwendet werden, sofern sie verträglich mit der Polyurethan-Systemkomponenten sind.

20

Bevorzugt handelt es sich bei dem Öl um Triglyceride von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Derivate davon. Besonders bevorzugt enthält das Öl neben den Triglyceriden von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen noch freies Glycerin. Im allgemeinen beträgt der freie Glyceringehalt 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 15 Gew.-%, insbesondere 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Öls.

- Beispiele für geeignete Säuren, die sind Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Archidinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoelinsäure, Ölsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Ricinolsäure, Linolsäure und Linolensäure. Die Säuren können einzeln oder im Gemisch verwendet werden. Bevorzugt werden Palmitinsäure, Stearin-säure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure und Linolensäure verwendet. Besonders bevorzugt wird Ricinolsäure verwendet.
- Bei den einzusetzenden Ölen kann es sich um synthetische oder natürliche Öle handeln. Besonders bevorzugt wird als Bestandteil b2) Ricinusöl verwendet.
- Die Öle b2) können als solche oder in Form von Derivaten eingesetzt werden. Unter Derivate werden hierbei die aus dem Stand der Technik bekannten Stoffe verstanden, 40 die durch Modifizierung der Öle erhältlich sind. Beispiele für Modifizierungen sind Umwandlungen an den Doppelbindungen, z.B. durch Hitzepolymerisation, Isomerisie-

rung, Dehydratation bzw. Addition oder Substitution an den Doppelbindungen, oder Umwandlung des Glycerid-Systems, z.B. durch Umesterung.

Als bevorzugt verwendetes Derivat wird Ricinenöl, welches durch Dehydratation von

5 Ricinusöl erhältlich ist, zum Einsatz als Bestandteil b2) verwendet.

Die Polyolkomponente b) kann in einer bevorzugten Ausführungsform ferner als Bestandteil ein Kettenverlängerungsmittel b3) enthalten. Unter Kettenverlängerungsmittel versteht man im allgemeinen verzweigte oder unverzweigte Alkohole oder Amine, bevorzugt 2-wertige Alkohole, mit einem Molekulargewicht von weniger als 400 g/mol, bevorzugt weniger als 300 g/mol, insbesondere von 60 bis 250 g/mol. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, Diethylenglykol oder Dipropylenglykol. Bevorzugt verwendet wird Butandiol-1,4. Besonders bevorzugt verwendet wird Dipropylenglykol.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente b) so gewählt, dass die Polyolkomponente b) eine Viskosität bei 25°C von 200 mPas bis 1500 mPas, bevorzugt von 300 bis 1300 mPas, besonders bevorzugt von 400 bis 1100 mPas, gemessen nach DIN 53019, aufweist.

20

Im allgemeinen werden die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente b) in folgenden Mengen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), eingesetzt: b1) in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 7 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 8 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%,

25

b2) in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 85 Gew.-%, mehr bevorzugt von 40 bis 83, besonders bevorzugt von 50 bis 80 und insbesondere von 55 bis 75 Gew.-%.

30

Sofern Kettenverlängerungsmittel b3) verwendet werden, so erfolgt dies in einer Menge von 3 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b).

35

Gegebenenfalls können der Polyolkomponente noch Zusatzstoffe zugesetzt werden. Hier seien beispielsweise genannt Katalysatoren (Verbindungen, welche die Reaktion der Isocyanatkomponente mit der Polyolkomponente beschleunigen), oberflächenaktive Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzstabilisatoren und/oder Oxidationschutzmittel sowie UV-Schutzmittel.

40

Ferner ist es möglich, der Polyolkomponente b) die aus dem Stand der Technik bekannten Treibmittel zuzusetzen. Es ist jedoch bevorzugt, dass die Isocyanatkomponente und die Polyolkomponente kein physikalisches und kein chemisches Treibmittel enthält. Ferner ist bevorzugt, dass diesen Komponenten kein Wasser zugesetzt wird. So-

mit enthalten die Komponenten a) und b) besonders bevorzugt kein Treibmittel, abgesehen von Restwasser, welches in technisch hergestellten Polyolen enthalten ist.

Es ist ferner bevorzugt, dass der Restwassergehalt durch Zusatz von Wasserfängern
5 reduziert wird. Als Wasserfänger sind beispielsweise Zeolithe geeignet. Die Wasser-
fänger werden beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das
Gesamtgewicht der Polyolkomponente b), eingesetzt.

Neben den erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethanen ist ferner Gegenstand
10 der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von syntaktischen Polyurethanen
durch Umsetzung von
a) einer Polyisocyanatkomponente mit
b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
15 b1) ein Polyetherpolyolgemisch mit einer mittleren OH-Zahl von 10 bis 280 und
b2) ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Deri-
vate davon umfasst, in Gegenwart von
c) Mikrohohlkugeln.

Für die verwendeten Komponenten a) bis c) wird hier auf vorstehende Ausführungen
20 verwiesen. Ebenso gilt dies für die vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe.

Zur Herstellung der Polyurethane werden die Polyisocyanate a) Polyolkomponente b)
in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-
Gruppen der Polyisocyanate a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Kom-
25 ponente b) 1 : 0,5 bis 1 : 3,50 (entsprechend einem Isocyanatindex von 50 bis 350),
vorzugsweise 1 : 0,85 bis 1 : 1,30 und besonders bevorzugt von 1 : 0,9 bis 1 : 1,15
beträgt.

Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise bei einer Temperatur von 0°C bis
30 100°C, bevorzugt 15 bis 60°C gemischt und zur Reaktion gebracht. Die Vermischung
kann mit den üblichen PUR-Verarbeitungsmaschinen erfolgen. In einer bevorzugten
Ausführungsform erfolgt die Vermischung durch Niederdruckmaschinen oder Hoch-
druckmaschinen.

35 Die Einarbeitung der Mikrohohlkugeln c) in die PUR-Komponenten erfolgt nach aus
dem Stand der Technik bekannten Methoden. Es ist möglich, die Mikrohohlkugeln vor
der Umsetzung mindestens einer der Komponenten a) oder b) zuzugeben und/oder die
Mikrohohlkugeln unmittelbar nach Umsetzung der Komponenten a) und b) dem noch
40 reagierenden Umsetzungsgemisch zuzugeben. Beispiele für geeignete Vermischungs-
verfahren sind in WO 94/20286, WO 02/102887 und WO 02/072701 beschrieben. Be-
vorzugt wird nach der Mischtöpfmethode gemäß WO 02/102887 verfahren.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethane zur Dämmung von Off-Shore-Rohren oder zur Herstellung von Muffen für Off-Shore-Rohre, sowie zur Herstellung oder Beschichtung anderer Teile und Geräte im Bereich Off-Shore. Beispiele für andere Teile und Geräte im Bereich

- 5 Off-Shore sind Generatoren, Pumpen und Bojen.

Unter Off-Shore Rohr wird im Rahmen dieser Erfindung ein Rohr verstanden, welches zur Förderung von Öl und Gas dient. Das Öl/ Gas strömt im allgemeinen hierin vom Meeresboden auf Plattformen, in Schiffe/ Tanker oder auch direkt an Land.

10

Unter Muffen sind die Verbindungen zwischen zwei Rohren oder Rohrteilen zu verstehen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Off-Shore-Rohr, aufgebaut aus

- 15 (i) einem inneren Rohr, daran haftend angebracht
(ii) eine Schicht aus erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethanen.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Schicht aus erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethan eine Dicke von 5 bis 200 mm, bevorzugt von 10 bis 170 mm,

20 besonders bevorzugt von 15 bis 150 mm auf.

Es ist weiterhin möglich, dass auf der Schicht aus erfindungsgemäßen Polyurethan eine weitere Schicht, z.B. eine Deckschicht aus einem Thermoplasten, angebracht ist. Bevorzugt ist jedoch, dass bei den erfindungsgemäßen Off-Shore-Rohre auf der

25 Schicht (ii) aus syntaktischem Polyurethan keine weitere Schicht mehr angebracht ist.

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren (auch als Rotationsgießverfahren bezeichnet) zur Herstellung von erfindungsgemäßen Off-Shore-Rohren, umfassend die Schritte

- 30 1) Bereitstellen eines inneren Rohres, das mit syntaktischen Polyurethan beschichtet werden soll,
2) Rotieren des zu beschichteten Rohres in axialer Richtung,
3) Aufbringen eines nicht ausreagierten Reaktionsgemisches zur Herstellung der Schicht aus syntaktischen Polyurethan, enthaltend die Komponenten a), b) und
35 c), auf das rotierende Rohr.

Im allgemeinen erfolgt in Schritt 3) das Aufbringen des Reaktionsgemisches durch Aufgießen auf das sich drehende Rohr. Bei dem Reaktionsgemisch handelt es sich um ein Polyurethangemisch, das durch Vermischen der Komponenten a), b) und c) mittels
40 herkömmlicher Mischvorrichtungen, z.B. Niederdruckmischkopf, erhalten wurde. Der Vorschub des Mischkopfs wird im allgemeinen so eingestellt, dass bei konstantem Ausstoß die gewünschte Dicke der syntaktischen Polyurethanschicht erreicht wird.

Patentansprüche

1. Syntaktisches Polyurethan,
erhältlich durch Umsetzung von
 - 5 a) einer Polyisocyanatkomponente mit
 - b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
b1) ein Polyetherpolyolgemisch mit einer mittleren OH-Zahl von 10 bis 280
und
b2) ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder
10 Derivate davon
umfasst, in Gegenwart von
c) Mikrohohlkugeln.
- 15 2. Syntaktisches Polyurethan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
Polyolkomponenten b) zusätzlich den Bestandteil
b3) Kettenverlängerungsmittel
umfasst.
- 20 3. Syntaktisches Polyurethan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei der Komponente b2) um Ricinusöl handelt.
- 25 4. Syntaktisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente b) so gewählt
werden, dass die Polyolkomponente b) eine Viskosität bei 25 °C von 200 mPas
bis 1500 mPas, gemessen nach DIN 53019, aufweist.
- 30 5. Syntaktisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Komponenten
b1) in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-% und
b2) in einer Menge von 20 bis 85 Gew.-%
bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolkomponente b), vorhanden sind.
- 35 6. Verfahren zur Herstellung von syntaktischen Polyurethanen
durch Umsetzung von
 - a) einer Polyisocyanatkomponente mit
 - b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
und
b1) ein Polyetherpolyolgemisch mit einer mittleren OH-Zahl von 10 bis 280
b2) ein Öl auf Basis von Fettsäuren mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder
40 Derivate davon umfasst, in Gegenwart von
c) Mikrohohlkugeln.

7. Verwendung von syntaktischen Polyurethanen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Dämmung von Off-Shore-Rohren oder zur Herstellung von Muffen für Off-Shore-Rohre.

- 5 8. Off-Shore-Rohr, aufgebaut aus
(i) einem innerem Rohr, daran haftend angebracht
(ii) eine Schicht aus syntaktischen Polyurethanen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 10 9. Off-Shore-Rohr nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (ii) aus syntaktischen Polyurethan eine Dicke von 5 bis 200 mm aufweist.
10. Verfahren zur Herstellung von Off-Shore-Rohren nach Anspruch 8 oder 9, umfassend die Schritte
- 15 1) Bereitstellen eines inneren Rohres, das mit syntaktischen Polyurethan beschichtet werden soll,
2) Rotieren des zu beschichteten Rohres
3) Aufbringen eines nicht ausreagierten Reaktionsgemisches zur Herstellung der Schicht aus syntaktischen Polyurethan, enthaltend die Komponenten
20 a), b) und c), auf das rotierende Rohr.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte

l Application No

PCT/EP2004/013993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G18/66 C08J9/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08G C08J C08L B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/03922 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; GRIMM, WOLFGANG; POST, UDO; VON SEGGERN, ELK) 28 January 1999 (1999-01-28) cited in the application claim 6; example 1 -----	1-4,6-10
X	DE 197 28 792 A1 (BAYER AG, 51373 LEVERKUSEN, DE) 7 January 1999 (1999-01-07) example 7 -----	1-4,6
X	WO 94/00504 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 6 January 1994 (1994-01-06) example 9 -----	1-6
X	US 5 621 043 A (CROFT ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15) examples 10-13 -----	1-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 March 2005

Date of mailing of the international search report

12/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

InteI

al Application No

PCT/EP2004/013993

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9903922	A	28-01-1999	DE AU CA WO EP NO US	19730466 A1 8541798 A 2296096 A1 9903922 A1 0996672 A1 20000200 A 6387447 B1		21-01-1999 10-02-1999 28-01-1999 28-01-1999 03-05-2000 14-01-2000 14-05-2002
DE 19728792	A1	07-01-1999		NONE		
WO 9400504	A	06-01-1994	CA DE DE EP ES JP MX SG WO US	2137453 A1 69315073 D1 69315073 T2 0648237 A1 2110100 T3 9506641 T 9303637 A1 45373 A1 9400504 A1 5688860 A		06-01-1994 11-12-1997 10-06-1998 19-04-1995 01-02-1998 30-06-1997 01-12-1993 16-01-1998 06-01-1994 18-11-1997
US 5621043	A	15-04-1997	WO	9600754 A1		11-01-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern

ales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013993

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/66 C08J9/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08J C08L B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/03922 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; GRIMM, WOLFGANG; POST, UDO; VON SEGGERN, ELK) 28. Januar 1999 (1999-01-28) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 6; Beispiel 1 -----	1-4,6-10
X	DE 197 28 792 A1 (BAYER AG, 51373 LEVERKUSEN, DE) 7. Januar 1999 (1999-01-07) Beispiel 7 -----	1-4,6
X	WO 94/00504 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 6. Januar 1994 (1994-01-06) Beispiel 9 -----	1-6
X	US 5 621 043 A (CROFT ET AL) 15. April 1997 (1997-04-15) Beispiele 10-13 -----	1-6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

7. März 2005

12/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern

les Aktenzeichen

PCT/EP2004/013993

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9903922	A	28-01-1999		DE 19730466 A1 AU 8541798 A CA 2296096 A1 WO 9903922 A1 EP 0996672 A1 NO 20000200 A US 6387447 B1		21-01-1999 10-02-1999 28-01-1999 28-01-1999 03-05-2000 14-01-2000 14-05-2002
DE 19728792	A1	07-01-1999		KEINE		
WO 9400504	A	06-01-1994		CA 2137453 A1 DE 69315073 D1 DE 69315073 T2 EP 0648237 A1 ES 2110100 T3 JP 9506641 T MX 9303637 A1 SG 45373 A1 WO 9400504 A1 US 5688860 A		06-01-1994 11-12-1997 10-06-1998 19-04-1995 01-02-1998 30-06-1997 01-12-1993 16-01-1998 06-01-1994 18-11-1997
US 5621043	A	15-04-1997	WO	9600754 A1		11-01-1996